## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-153740

(43) Date of publication of application: 08.07.1987

(51)Int.Cl.

G01N 27/46 G01N 27/30

(21)Application number: 60-295475

(71)Applicant: NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing:

27.12.1985

(72)Inventor: KOTAKE MASAYOSHI

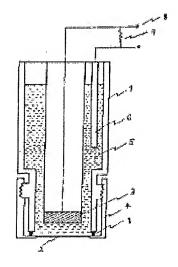
KODA MORIYASU OOTA MASANORI

# (54) METHOD AND APPARATUS FOR AUTOMATICALLY MEASURING CONCENTRATION OF FREE CHLORINE

(57) Abstract:

PURPOSE: To rapidly and accurately measure the concn. of free chlorine of stored water such as pool water, by using a starting type display chlorine sensor as a sensor

CONSTITUTION: A sensor is constituted by a method wherein an ion permselective diaphragm 2 having a thickness of  $10W30~\mu$  m is mounted to one surface of a plastic container 7 and an acting electrode 3 is formed so as to be closely contacted with the inside thereof while an opposed electrode 6 is formed to the space in the container 7 and an electrolyte solution 5 is allowed to fill the container 7. As the acting electrode 3, a noble metal such as gold is pref. and, as the opposed electrode 6, a base metal such as lead is pref. As the electrolyte solution 5, 1N sulfuric acid is pref. Because the sensor itself functions as a battery, external voltage is unnecessary and, therefore, by automatically measuring free chlorine of pool water and by properly selecting the load resistor 9 of the sensor part, the concn. of free



chlorine can be automatically measured on the spot for chlorine sterilization treatment of industrial water or chlorine sterilization of general contaminated water.

	90000000000000000000000000000000000000
	and A processing
	The state of the s
	months discharged white and described and de
	**************************************

#### 19 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

## ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-153740

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)7月8日

G 01 N 27/46

27/30

A-7363-2G D-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

**9発明の名称** 遊離塩素濃度の自動測定方法及び装置

②特 願 昭60-295475

②出 願 昭60(1985)12月27日

⑫発 明 者 小 竹 正 芳 名古屋市中区錦1丁目3番地4号 日産化学工業株式会社

内

⑫発 明 者 幸 田 守 康 名古屋市中区錦1丁目3番地4号 日産化学工業株式会社

内

⑫発 明 者 太 田 正 典 船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究

所内

②出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

#### 明細書

1. 発明の名称

遊離塩素濃度の自動測定方法及び装置

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 塩素系殺菌消毒剤で殺菌処理した処理水中 の遊離塩素濃度を測定するに際して、賃金属作用 極、卑金属対極、電解質水溶液およびイオン選択 性隔膜から成る起動表示式センサーにより、遊離 塩素濃度に比例する電解電圧を増幅し、遊離塩素 濃度を測定することを特徴とする遊離塩素濃度の 自動測定方法。
- (2) 塩素系殺菌消毒剤で殺菌処理した処理水中の遊離塩素濃度を測定するに際して、貴金属作用極、卑金属対極、電解質水溶液およびイオン選択性隔膜から成る起動表示式センサーにより、遊離塩素濃度に比例する電解電圧を増幅し、遊離塩素濃度を測定することを特徴とする遊離塩素濃度の自動測定装置。
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は遊離塩素濃度自動測定方法及び装置に 関する。さらに詳しくは、塩素系殺菌消毒剤で殺 菌処理されているプール等の貯溜水の遊離塩素濃 度の自動測定方法及び装置に関する。

#### (従来の技術)

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上述のプールの御生状態を管理する上で不可欠の前記測定作業を濃度センサーと濃度表示部を組合せ、自動化して、分析作業の専門家でなくとも、迅速、且つ正確に遊離塩素濃度を知ることが出来る自動測定方法及び装置を提供するこものである。

遊離塩素は水中では、下記の(1),(2)式の様に解離している。このうち $C\ell_2$ ,  $HC\ell_0$ ,  $OC\ell_0$  は $HC\ell_0$  と異なり酸化、漂白、殺菌能力を有している。

プール水の管理上は上記の C ℓ ₂ , H C ℓ O , O C ℓ ⁻ の濃度を測定することになる。

酸性ではCℓz、中性ではHCℓO、アルカリ 性ではOCℓ の状態で存在すると言われている が、上式の如く平衡反応であることから、既知の pHのもとでいずれか一種の濃度が正確に測定で きれば、殺菌に有効な全塩素濃度を遊離塩素濃度

解質溶液を満たしたものである。

イオン選択性隔膜の材質は、多孔質のチフロン人 セルロースアセテート、ポリスルホンあるいは高 分子電解質等より選ばれたものが好ましい。作用 極としては金等の貴金属が好ましく、対極として は鉛等の卑金属が好ましい。電解質溶液としては 1規定硫酸等を用いることが好ましい。

イオン選択性隔膜を透過した塩素種(ここで C ℓ z, H C ℓ O, O C ℓ - を称す)は、陰極では下記の(1), (2)式のように遊離塩素の還元が起こり、陽極では(3), (4)式の反応が進行する。

したがってセンサー全体では(5)式のような反応が進み負荷回路に電流が流れ、陽極の鉛は消費される。

$$C \ell_z + H_z O \rightleftharpoons H C \ell O + H C \ell$$
 (1)

$$H C L O + H_2 O + 2 e \rightarrow 2 O H^- + H C L$$
 (2)

$$P b \rightarrow P b^{2} + 2 e$$
 (3)

$$P b^{z} + 2O H^{-} \rightarrow P b (O H)_{z}$$

$$C \ell_{z} + P b + 2H_{z}O \rightarrow P b (O H)_{z} + 2H_{z}O (5)$$

塩素濃度に比例する電解電流は負荷回路の両端

として求めることが出来る。

#### (問題点の解決)

本発明者等は、センサーとして適した特性を有するものを種々試験検討した結果、分析精度が高く、外部電圧を必要としないで、また低価格となる起動式表示塩素センサーがプール水等の貯溜水の遊離塩素の濃度管理に極めて適していることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、塩素系殺菌消毒剤で殺菌処理した処理水中の遊離塩素濃度を測定するに際して、 費金属作用極、卑金属対極、電解質水溶液および イオン選択性隔膜から成る起動表示式センサーに より、遊離塩素濃度に比例する電解電圧を増幅し、 遊離塩素濃度を測定することを特徴とする遊離塩 素濃度自動測定方法及び装置に関するものである。

本発明の具体的な測定方法を有する測定装置のセンサー部分の具体例を図1に示す。プラスチック容器の一面に、厚さ10~30μmのイオン選択透過性膜を取り付け、その内側に密着して、作用極を、容器内のスペースに対極を形成させ、電

に電圧変化として現れるので、これを高増幅IC 回路等を用いて増幅しデジタル濃度表示すること ができる。

本発明はセンサー自身が電池として働くため、 外部電圧を必要としないことから、プール水の遊 離塩素の自動測定のみならず、センサー部の負荷 抵抗を適当に選ぶことにより、工業用水の塩素殺 菌処理、一般汚染水の塩素殺菌等の現場で遊離塩 素濃度を自動測定することが出来る。

以下にプール水の遊離塩素濃度の測定を本発明 の遊離塩素濃度自動測定装置を使用した場合と、 従来方法で行った時の比較を示す。

従来法としては、一般に使用されているオルトトリジン法を用いた。まずプール検水を採取し、オルトトリジンの注入、混合をし、発色度合を、比色計で測定し、検量線から遊離塩素濃度を求めた。本発明の方法においては、図ー1に示した塩素濃度センサーを用い、遊離塩素濃度に対応した電圧変化を常法により、高増幅IC回路で増幅し、デジタル表示装置より遊離塩素濃度を読み取った。

### 特開昭62-153740 (3)

測定は2ヵ所のプールで行った。結果を表-1に 示す。

表 - 1

	プール水 1	プール水 2
本発明法	0.57ppm	2.3 ppm
オルトトリジン法	0.6 ppm	2.5 ppm

表 - 1 の結果から明らかな通り、本発明の遊離塩素濃度自動測定方法は従来法と同等の精度で遊離塩素濃度を測定できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施態様を示すセンサー部の 断面図である。

1 0リング

2 イオン選択性隔膜

3 作用極

4 隔膜固定具

5 電解質溶液

6 対極

7 センサー容器

8 IC増幅デジタル表示部へ

9 抵抗

特許出願人 日産化学工業株式会社

## 第 1 図

